

COMBUSTIBLE WASTE REMOVING APPARATUS OF INTERNAL COMBUSTION ENGINE

Patent number: JP2017911
Publication date: 1990-01-22
Inventor: OGURA YOSHITSUGU; SUZAKI TORU; KIMURA MAREO; SUZUKI TADASHI
Applicant: TOYOTA MOTOR CORP; TOYOTA CENTRAL RES & DEV
Classification:
- international: *B01D39/14; C04B38/00; F01N3/02; B01D39/14; C04B38/00; F01N3/02; (IPC1-7): B01D39/14; B01D53/36; C04B38/00; F01N3/02*
- european:
Application number: JP19880166910 19880706
Priority number(s): JP19880166910 19880706

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2017911

PURPOSE: To efficiently remove combustible particles by forming a porous layer of composite oxide represented by general formula $A1-xA'xB1-yB'yO3$ (wherein A is a rare earth metal element, and B and B' are Cr, Mn, Fe, Co or Cu) on the surface of carrier. **CONSTITUTION:** A porous layer of perovskite composite oxide represented by general formula $A1-xA'xB1-yB'yO3$ (wherein A is a rare earth metal element, A' is an alkaline earth element, x is $0 \leq x \leq 1$ and y is $0 \leq y \leq 1$) such as $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$ is formed to the surface of a carrier having filter function and a particulate in exhaust gas is collected by the carrier. By heating this carrier, the particulate is burnt and the carrier is regenerated.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑫ 公開特許公報(A)

平2-17911

⑬ Int. Cl. 5

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)1月22日

B 01 D 39/14
53/36
C 04 B 38/00
F 01 N 3/02

1 0 4 B
3 0 3 Z
3 2 1 A

6703-4D
8516-4D
6359-4G
7910-3G

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 内燃機関の可燃性排出物の除去装置

⑯ 特 願 昭63-166910

⑰ 出 願 昭63(1988)7月6日

⑱ 発 明 者 小 倉 義 次 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
⑱ 発 明 者 須 崎 徹 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
⑱ 発 明 者 木 村 希 夫 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会
社豊田中央研究所内
⑱ 発 明 者 鈴 木 正 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会
社豊田中央研究所内
⑲ 出 願 人 トヨタ自動車株式会社 愛知県豊田市トヨタ町1番地
⑲ 出 願 人 株式会社豊田中央研究 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1
所
⑳ 代 理 人 弁理士 青 木 朗 外4名

明 細 書

1. 発明の名称

内燃機関の可燃性排出物の除去装置

2. 特許請求の範囲

1. 一般式 $A_1-xA'_{1-x}B_1-yB'_{1-y}O_3$ 。(式中、Aは希土類元素から選ばれた一種以上の元素、A'はアルカリ土類元素から選ばれた一種以上の元素、B、B'はCr、Mn、Fe、Co、Ni、Cuから選ばれた一種以上の元素、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ である。)で表わされるペロブスカイト系複合酸化物の多孔層をフィルタ機能を有する担体表面に形成して成ることを特徴とする内燃機関の可燃性排出物の除去装置。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は内燃機関の可燃性排出物の除去装置に係る。

〔従来技術〕

ディーゼルパティキュレート捕集用フィルタに

主としてカーボン微粒子からなるパティキュレートが閉塞してフィルタ機能が低下することを抑制、防止するためにフィルタに各種の触媒を担持してパティキュレートをより低温で燃焼し、フィルタの再生性を向上させることは知られている。このフィルタの再生性の向上のための触媒としては、白金族金属や卑金属等各種のものが提案され、白金族金属では白金(Pt)、卑金属では銅(Cu)が比較的良好な再生性を有するとされている。

またパティキュレート燃焼用を主眼とはしていないが、複合酸化物系触媒として特公昭54-38598号公報に見られる $Cr_3CuNi_{1-x}O_3$ や特公昭56-52619号公報に見られる $Co_{1-x}Mn_xCuO_3$ 等も提案されている。さらに、フィルタの再生手段として、ヒータ・バーナ等の外部着火手段による方法や吸・排気絞り等により排ガス温度をパティキュレートの燃焼温度以上に上昇させる方法等も採用される。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、上記のいずれの触媒でも、まだ

着火性やパティキュレート燃焼性の面で満足できる効果は得られていない。さらに、フィルタ材は再生時にパティキュレートの燃焼熱により1000℃程度あるいはそれ以上の高温に曝されるが、上記触媒のいずれもこの様な高温条件下で著しく劣化するという問題もある。

そこで本発明者は、上記問題点を解決するために、先に、一般式 $A_{1-x}A'_x B_{1-y}B'_y O_3$ 。(式中、Aは希土類元素から選ばれた一種以上の元素、A'はアルカリ土類元素から選ばれた一種以上の元素、B、B'はCr、Mn、Fe、Co、Ni、Cuから選ばれ、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ である。)で表わされるペロブスカイト型複合酸化物をフィルタ機能を有する担体にコーティングして成ることを特徴とするディーゼルパティキュレート捕集用フィルタを開示した(特願昭62-300147号明細書)。

ペロブスカイト系複合酸化物は、基本的な酸化活性は高く、例えば最も高活性なものはパティキュレートとペロブスカイト粉末とを混合して熱分

析すると270℃で着火できるほどである。しかしながら、ハニカムフィルタにコーティングし、ガス温を一定速度で上昇させた場合には420℃に、またガス温を200℃一定としかつフィルタ上流側端面部に設置された電気ヒータで加熱した場合には高い燃焼率を得るためにフィルタ内で熱勾配が生じるのでフィルタ端面部を475℃に、加熱する必要がある、その高活性を充分発揮できていなかった。

これは、熱分析を行った場合にはペロブスカイトとパティキュレートとを乳鉢で均一に混合しており、パティキュレートとの接触効率が理想に近いことから低い温度で着火することができたと考えられる。これに対し、ハニカムフィルタにペロブスカイトをコーティングし、パティキュレートを捕集した実験ではパティキュレートとペロブスカイトとの接触度が不足し、十分な酸化活性が発揮できないようである。また、再生手段として外部ヒータを用いた再生法では、通常低流速でヒータに通電されるためフィルタ内に熱勾配ができ、

より再生しにくくなるようである。

そこで、本発明は、ペロブスカイト系複合酸化物の高い酸化活性が充分に発揮されるように改良した可燃性排出物の燃焼除去装置を開発することを目的とする。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は、上記目的を達成するために、一般式 $A_{1-x}A'_x B_{1-y}B'_y O_3$ 。(式中、Aは希土類元素から選ばれた一種以上の元素、A'はアルカリ土類元素から選ばれた一種以上の元素、B、B'はCr、Mn、Fe、Co、Ni、Cuから選ばれた一種以上の元素、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ である。)で表わされるペロブスカイト系複合酸化物の多孔層をフィルタ機能を有する担体表面に形成して成ることを特徴とする内燃機関の可燃性排出物の除去装置を提供する。

フィルタ機能を有する担体は、慣用のパティキュレート捕集用フィルタの担体のいずれでもよく、例えば、コージェライト、アルミナ、ムライト、

チタン酸アルミニウムなどのセラミックスあるいはメタルのハニカム構造体や多孔構造、メタルメッシュ、ワイヤーメッシュ、のほか、単に粒子を詰めたフィルタではその粒子も担体である。

一般式 $A_{1-x}A'_x B_{1-y}B'_y O_3$ で表わされるペロブスカイト型複合酸化物は、A、A'、B、B'を所望の組成で含む溶液、通常酸性溶液、代表的には硝酸溶液にアルカリを加えてA、A'、B、B'の水酸化物を共沈させ、乾燥後、焼成して得ることができる。

このようにして得られるペロブスカイト系複合酸化物の多孔質層を担体表面に形成するには、溶剤及び有機バインダ、必要に応じて添加剤を用い、ペロブスカイト系複合酸化物粉末と粒子径1~30 μ m、好ましくは5 μ m~15 μ mの可燃性物質を混合してスラリー状とし、担体上にコーティングした後、乾燥・焼成すればよい。可燃性物質は焼成温度(約400~1000℃)で完全に燃焼消失するものであればよいが、例えば、不定形カーボン、ナイロン、ポリプロピレン等の樹脂粉末、石炭微

粉、などを好ましく用いることができる。可燃性物質の粒子径が 1μ より小さいとパティキュレートと複合酸化物との接触度が満足できるほどに向上できず、 30μ より大きいと複合酸化物層が分断され、逆に接触度が低下する。

また、可燃性物質の複合酸化物粉末に対する混合割合は10～60wt%の範囲内が好ましい。可燃性物質の混合割合が10wt%より少ないと触媒の酸化活性を高めるための十分な多孔度が得られず、一方60wt%を超えると生成する多孔性触媒層の強度が不足し、焼成時に複合酸化物層が剝離したりする。

フィルタ担体への複合酸化物を担持する量は25～150g（フィルタ容積1ℓあたり）、好ましくは75～125g程度が良い。

また、複合酸化物中に白金族金属、特にパラジウムを分散担持すれば着火温度、ピーク温度が低下し、好ましい。白金族金属はフィルタ担体に複合酸化物多孔層を形成した後に複合酸化物を含浸、乾燥、焼成して担持しても、複合酸化物に含浸、

乾燥、焼成後複合酸化物と共にフィルタに担持しても良い。

さらに、このペロブスカイト系複合酸化物に外部接続リード線を接続して電圧を供給できるようにすれば、ペロブスカイト系複合酸化物は適当な導電性（電気抵抗）を有するために発熱することが可能であるので、フィルタに捕集されたパティキュレートを燃焼させるための外部ヒータが不要になる利点がある（特願昭63-69826号明細書参照）。

〔作用〕

上記一般式で表わされる複合酸化物を担持したフィルタは再生性（着火温度、ピーク温度）が優れ、かつ酸化物であることにより高温耐久性が向上する。再生性の向上はこの複合酸化物の酸化活性が高いことによると考えられる。しかも、複合酸化物層を多孔質としたことにより、可燃性排出物（パティキュレート）との接触が改良され、その結果、複合酸化物本来の高い酸化活性が先行例以上に発揮されるようになった。

〔実施例〕

実施例1.

ランタン、ストロンチウム、コバルトの硝酸塩を用意し、目的とする組成となる様に濃度を調整した混合溶液をつくった。次にこの混合溶液を攪拌しながら炭酸ナトリウム水溶液を徐々に滴下し、これらの元素を水酸化物として共沈させた。得られた沈殿物は十分に水洗後濾別し、乾燥・粉碎・大気中800℃での焼成を経て、 LaO_3 、 SrO_3 、 CoO_3 組成のペロブスカイト粉末を得た。

次にこの LaO_3 、 SrO_3 、 CoO_3 組成のペロブスカイト粉末90重量部、可燃物として平均径約 10μ の不定形カーボン10重量部、バインダーとしてポリビニルアルコール0.5重量部、界面活性剤1重量部、蒸留水50重量部を混合し、充分攪拌してスラリー状とした。

次に市販のコーゼライト質ハニカムフィルタ（φ30×50円筒状）に上記スラリーを吸引法でコーティングし、120℃で2時間乾燥、1000℃で3時間焼成して、捕集表面に多孔質のペロブスカイ

ト層を形成した。なおこのときのペロブスカイト担持量はフィルタ容積1ℓあたり、約95gであった。

実施例2.

実施例1と同一の LaO_3 、 SrO_3 、 CoO_3 粉末70重量部、可燃物として同じカーボン粉末30重量部、他は実施例1と同一の組成のスラリーを調製し、同一の方法で前述のハニカムフィルタに多孔質ペロブスカイト層を形成した。このときのペロブスカイト担持量はフィルタ容積1ℓあたり、約80gであった。

実施例3.

LaO_3 、 SrO_3 、 CoO_3 粉末40重量部、カーボン粉末60重量部を用いてスラリーを調製した他は実施例1と同一の方法でフィルタ容積1ℓあたり約90gの多孔質ペロブスカイト層を形成した。なおここでは、可燃物の割合が多いため、ペロブスカイト担持量を合わせる意味からコーティングは2回行われた。

比較例 1.

実施例 1 と同一の方法で $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ 組成のペロブスカイトを調製し、蒸留水・ポリビニールアルコールを用いてスラリー状とした。次に市販のハニカムフィルタ（実施例 1 と同一）にこのスラリーを用いてコーティングを行い、乾燥・焼成の後、捕集表面に比較的緻密なペロブスカイト層を形成した。なおこのときのペロブスカイト担持量はフィルタ容積 1 ℓ あたり約 100 g であった。

比較例 2.

実施例 1 と同一のペロブスカイト粉末 95 重量部、カーボン粉末 5 重量部を用いた他は同一の操作でペロブスカイトがフィルタ容積 1 ℓ あたり 90 g 担持されたフィルタを得た。

比較例 3.

実施例 1 と同一のペロブスカイト粉末 20 重量部、カーボン粉末 80 重量部他は同一の操作でペロブスカイト層を形成した。しかし、焼成後フィルタ取扱中にペロブスカイトが剝離したため、この混合割合での試験は中止した。

試験例 1.

実施例 1 ～ 3、比較例 1 ～ 3 の各フィルタをターボチャージャ付ディーゼルエンジンの排気系に取り付け、フィルタ 1 ケあたり 0.55 ～ 0.65 g のパティキュレートを集集した。次にこれらのフィルタを第 1 図に示す評価装置に組み付け、70 % 以上のパティキュレート燃焼率が得られるフィルタ端面加熱温度（再生温度）を調べた。第 1 図において、1 は反応管、2 は排気管、3 は $\text{N}_2 - \text{O}_2$ ガス導入管、4 はフィルタ、5 は整流器、6 は電気炉である。

試験例 2.

ハニカムフィルタの表面に形成されたペロブスカイト層の付着強度を調べるため、実施例 1 ～ 3、比較例 1、2 のフィルタを蒸留水中に浸漬し、超音波洗浄機中で 30 分間放置した。次にフィルタを取り出し、充分乾燥した後、フィルタ重量の変化からペロブスカイト層の剝離量を調べた。試験例 1、2 の結果をまとめて、第 1 表に示す。

第 1 表

分 類		再生温度 (℃)	剝 離 率 (%)
実施例 1	可燃物 10 %	430	0.1
実施例 2	可燃物 30 %	425	0.5
実施例 3	可燃物 60 %	445	8.4
比較例 1	可燃物 0	475	0.2
比較例 2	可燃物 5 %	470	0.1
比較例 3	可燃物 80 %	—	焼成段階で剝離

注) 再生温度は低いほど高性能である。

第 1 表からペロブスカイト層が比較的緻密な比較例 1 に対し、可燃物を混合した場合にはいずれも再生性能が向上しており、30 % 前後混合したものが最も高活性であることがわかる。原理的には、ペロブスカイト層は多孔質であればあるほど幾何学的表面積が増大し、高活性であるはずであ

るが、実施例 3 では担持量が少ないためコーティングを 2 回行っており、第 1 回目の多孔層を第 2 回目のコーティングで閉塞することから、やや活性が低下している様である。なお、可燃物が 60 % 以上となるとペロブスカイト層の剝離が生じはじめることからあまり、可燃物量を増やすことは好ましくない。

なおここでは、ペロブスカイト型複合酸化物として $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ を、可燃物として不定形カーボンを用いた例を示したが、原理的に、複合酸化物の組成はこれに限定されず、また可燃物としては他にナイロン、ポリプロピレン他の樹脂粉末石炭の微粉も使用できることは明らかである。

また、可燃物の粒径は 1 ～ 30 μm が良いとしたが、1 μm 以下であるとパティキュレートとペロブスカイトとの接触度が満足できるほど向上できず、粒径が 30 μm を超えるとペロブスカイト層が分断され逆に接触度が低下することになる。従って、粒子径はペロブスカイト担持量（ペロブスカイト層の厚さ）にもよるが好ましくは 5 μm ～ 15 μm の

範囲である。

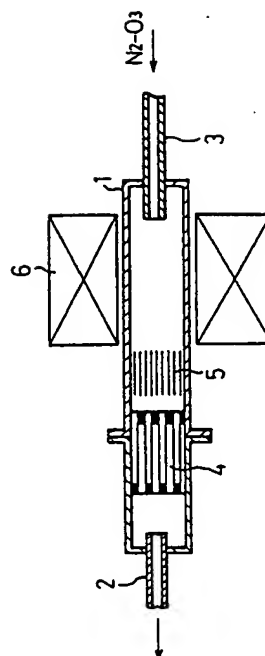
〔発明の効果〕

本発明によれば、特定のペロブスカイト型複合酸化物の本来的に高い酸化活性を充分に発揮させ、フィルターの再生性（パティキュレートの着火温度等）をより向上させた、そして耐久性に優れた、可燃性排気物の燃焼除去装置が提供される。

4. 図面の簡単な説明

第1図は実施例のフィルターの特性評価用装置の概略図である。

- | | |
|---------------------|----------|
| 1…反応管、 | 2…排気管、 |
| 3… N_2-O_2 ガス導入管、 | 4…フィルター、 |
| 5…整流器、 | 6…電気炉。 |



第1図